

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

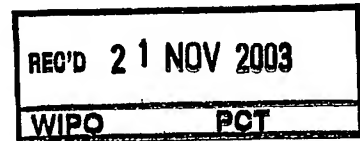
07.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 3 6 1 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 9 3 6 1 5]



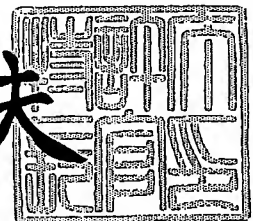
出 願 人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 1 6 8 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 P233055

【提出日】 平成14年10月 7日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08G 8/10
C08L 21/00

【発明の名称】 ゴム組成物

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社 ブリヂス
トン 技術センター内

【氏名】 山田 理津子

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【プルーフの要否】 要

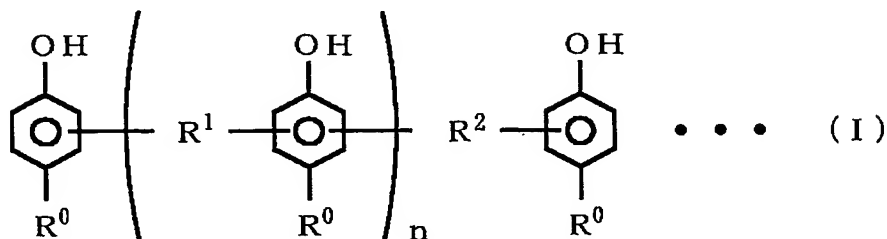
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1種からなるゴム成分に、下記式(I)で表されるフェノール樹脂を配合してなるゴム組成物。

【化1】



(式中、 R^0 は、水素、アルキル基、フェニル基又はメチロール基で； R^1 及び R^2 は、それぞれアリレン基、炭素数2～10のアルキレン基、アラルキレン基、シクロアルケニレン基又はシクロアルカジエニレン基で； n は0～10である。)

【請求項2】 前記式(I)中の R^1 及び R^2 がそれぞれキシリレン基である請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】 前記式(I)中の R^1 及び R^2 がそれぞれ[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジメチレン基である請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項4】 前記式(I)中の R^0 が水素である請求項1～3の何れかに記載のゴム組成物。

【請求項5】 前記式(I)のフェノール樹脂の配合量が、前記ゴム成分100質量部に対して1～30質量部であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のゴム組成物。

【請求項6】 前記式(I)のフェノール樹脂の配合量が、前記ゴム成分100質量部に対して1～10質量部であることを特徴とする請求項5に記載のゴム組成物。

【請求項 7】 更にメチレン供与体である硬化剤を前記式(I)のフェノール樹脂の1～30質量%含むことを特徴とする請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 8】 前記硬化剤がヘキサメチレンテトラミンである請求項 7 に記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴム組成物に関し、特にタイヤのカーカス部材、コンベヤベルト及びホース等に用いるのに好適な特定構造のフェノール樹脂を含むゴム組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、ゴムを高弾性化する手段として、充填剤を増量したり、硫黄の増量により架橋点を増やす等の手法があるが、かかる手法を採ると耐破壊性等の物性が著しく低下するという問題があった。

【0 0 0 3】

これに対し、ゴムの耐破壊性の低下を抑えながらゴムを高弾性化する手段として、ノボラック型又はレゾール型の未変性フェノール樹脂を添加する方法や、トールオイル又はカシューオイル等の不飽和油、或いはキシレン又はメシチレン等の芳香族炭化水素で変性したフェノール樹脂を添加する方法が提案されている。これらの方法は、耐破壊性の低下を抑えながら高弾性化するために広く用いられている（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。

【0 0 0 4】

しかしながら、昨今のゴムに対する性能要求は非常に厳しいものがあり、ゴムの耐破壊性の低下を抑えながらゴムを更に高弾性化する必要がある。上述の未変性フェノール樹脂や変性フェノール樹脂を添加する方法では、耐破壊性の低下を抑えながらゴムを更に高弾性化するという意味では不十分であった。

【0 0 0 5】

【特許文献 1】

特開平5-98081号公報

【特許文献2】

特開2001-226528号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、耐破壊性の低下を防止しながら従来技術より更に高弾性化したゴム組成物を提供することにある。

【0007】

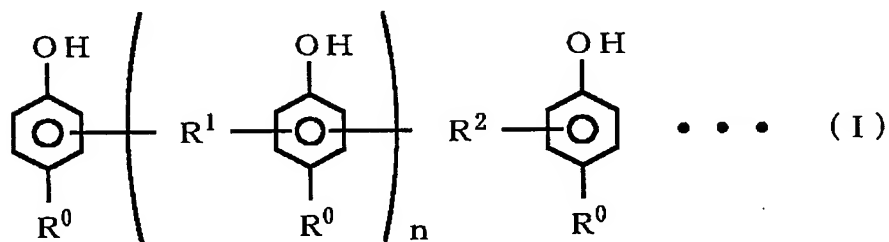
【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定構造のフェノール樹脂をゴム組成物に添加することにより、耐破壊性の低下を防止しながら著しく高弾性化できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

即ち、本発明のゴム組成物は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1種からなるゴム成分に、下記式(I)で表されるフェノール樹脂を配合してなることを特徴とする。

【化2】



(式中、 R^0 は、水素、アルキル基、フェニル基又はメチロール基で； R^1 及び R^2 は、それぞれアリレン基、炭素数2～10のアルキレン基、アラルキレン基、シクロアルケニレン基又はシクロアルカジエニレン基で； n は0～10である。)

【0009】

本発明のゴム組成物の好適例においては、前記式(I)中の R^1 及び R^2 は、それぞれキシリレン基又は[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジメチレン基である。

【0010】

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記式(I)中の R^0 は水素である。

【0011】

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記式(I)のフェノール樹脂の配合量は、前記ゴム成分100質量部に対して1~30質量部、より好ましくは1~10質量部である。

【0012】

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記ゴム組成物は、更にメチレン供与体である硬化剤を前記式(I)のフェノール樹脂の1~30質量%含む。ここで、該硬化剤は、ヘキサメチレンテトラミンが好ましい。

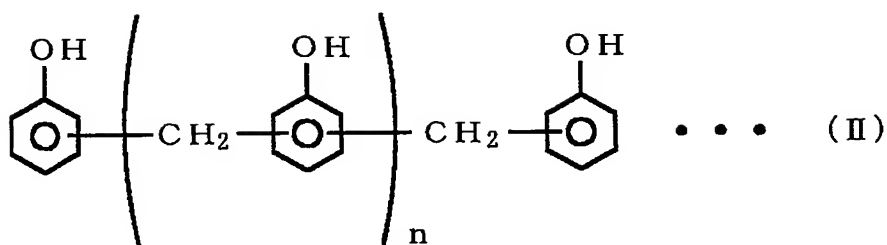
【0013】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1種からなるゴム成分に上記式(I)で表されるフェノール樹脂を配合してなる。従来のゴム組成物に用いられている下記式(II)で表される未変性のフェノール樹脂は、極性の官能基であるフェノール基とフェノール基との距離が短いため、極性の低い天然ゴム及び合成ジエン系ゴム等のゴム成分に対する分散性が低い。このため、フェノール樹脂の偏在した部分がゴム組成物中に存在し、該部分が破壊の基点となり耐破壊性を低下させていた。

【0014】

【化3】



【0015】

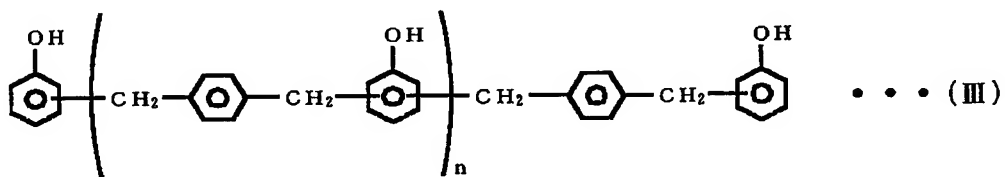
また、変性フェノール樹脂は、フェノール樹脂を重合した後、該重合体を変性するので、構造的に分子の末端のみが変性され、中央部は未変性のフェノール樹脂と同じである。そのため、分子末端のゴム成分への相溶性は改善されるものの、中央部の相溶性が低いので、十分なゴム物性が得られない。

【0016】

これに対して、式(I)で表されるフェノール樹脂は、例えば、下記式(III)に示すようにフェノールとキシリレンとが分子単位で結合しているため、末端及び中央の双方のゴム成分に対する相溶性が改善されている。

【0017】

【化4】



【0018】

より詳しくは、式(I)で表されるフェノール樹脂は、複数のフェノール類がメチレンより大きな2価の基を介して結合しているため、ゴム組成物に従来用いら

れていた未変性又は変性フェノール樹脂よりも、極性の官能基であるフェノール基とフェノール基との距離が長い。そのため、式(I)で表されるフェノール樹脂は、上記未変性及び変性フェノール樹脂よりも極性が低く、①ゴム成分中での分散性が改善され、ゴム組成物を大幅に高弾性化することができる。また、ゴム成分中での分散性が良好なため、本発明のゴム組成物は、均一で破壊の起点となる部分がなく、そのため、②硬化後の形態が応力に対しより強く、耐破壊性の低下が最小限に抑制されている。

【0019】

本発明のゴム組成物を構成するゴム成分としては、天然ゴム(NR)；ポリイソプレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、ポリブタジエンゴム(BR)及びスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)等の合成ジエン系ゴムが挙げられる。これらゴム成分は一種単独でも、ブレンドでもよい。

【0020】

本発明のゴム組成物に用いるフェノール樹脂は、前記式(I)で表される。式(I)において、繰返し単位数 n は、0～10である。また、 R^0 は、水素、アルキル基、フェニル基又はメチロール基である。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。これらの中でも、 R^0 としては、硬化反応の点から水素が好ましい。

【0021】

式(I)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれアリレン基、炭素数2～10のアルキレン基、アラルキレン基、シクロアルケニレン基又はシクロアルガジエニレン基である。従来高弾性化を目的としてゴム組成物に配合されていたフェノール樹脂は、 R^1 及び R^2 がメチレン基であるが、本発明に用いるフェノール樹脂は、 R^1 及び R^2 がメチレン基より大きな2価の基であるため、フェノール基同士の距離が長くなり、前述のような作用を発揮する。ここで、アリレン基としては、フェニレン基等が挙げられ、炭素数2～10のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基等が挙げられ、アラルキレン基としては、キシリレン基又は[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジメチレン基等が挙げられ、シクロアルケニレン基としては、シクロヘキシレン、ジシクロデシレン、トリシクロデシレン等が挙

げられ、シクロアルカジエニレン基としては、シクロペンタジエニレン基等が挙げられる。これらの中でも、 R^1 及び R^2 としては、キシリレン基又は[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジメチレン基が好ましい。

【0022】

本発明のゴム組成物に配合する式(I)で表されるフェノール樹脂としては、市販のフェノール樹脂が使用でき、例えば、明和化成社のMEH-7800、MEH-7851等が使用できる。

【0023】

式(I)のフェノール樹脂の配合量は、前記ゴム成分100質量部に対して1~30質量部であり、好ましくは1~10質量部である。1質量部未満では、硬化性能が不十分であり、30質量部を超えると、ゴムとしての柔軟性が損なわれる。

【0024】

本発明のゴム組成物は、更にメチレン供与体である硬化剤を含むのが好ましい。但し、前記 R^0 がメチロール基の場合、該フェノール樹脂は自己硬化性なので、硬化剤は不要である。該硬化剤としては、ヘキサメチレンテトラミン、ヘキサメチルメチロールメラミン等が挙げられる。ここで、硬化剤の配合量は、前述した式(I)のフェノール樹脂の1~30質量%である。1質量%未満では、フェノール樹脂の硬化が充分進まず、30質量%を超えると、ゴムの架橋系に悪影響を与える。

【0025】

本発明のゴム組成物には、上記ゴム成分、フェノール樹脂及び硬化剤の他に、ゴム業界で通常使用される配合剤、例えば、充填剤、軟化剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤等を用途に応じて適宜配合することができる。

【0026】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

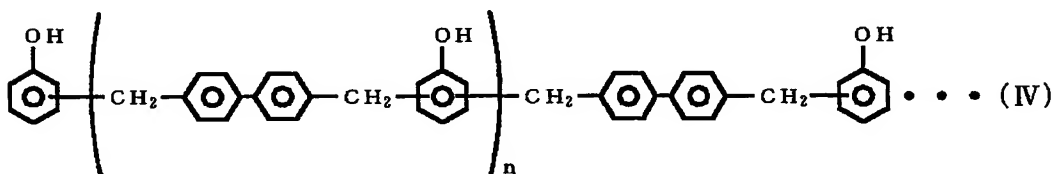
【0027】

表1に示す配合内容のゴム組成物を調製し、145℃で30分間加硫したサンプル

を作製し、下記に示す方法で硬度試験、引張試験及び動的粘弾性試験を行った。得られた結果を、比較例1を100として指数表示し、表1に示す。なお、実施例1に用いたフェノール樹脂は前記式(III)で表され、実施例2に用いたフェノール樹脂は下記式(IV)で表される。

【0028】

【化5】



【0029】

(硬度測定)

上記加硫ゴム組成物について、JIS K6253に準拠してJIS A硬度を測定した。

【0030】

(引張試験)

上記加硫ゴム組成物からなるJISダンベル状3号形サンプルを用意し、JIS K6251に準拠して25℃で引張試験を行い、切断時伸び、引張強さ、50%伸張時の引張応力を測定した。

【0031】

(動的粘弾性試験)

上記加硫ゴム組成物について、東洋精機社製スペクトロメーターを用い、歪1%、測定温度25℃にて動的貯蔵弾性率(E')と損失係数(tan δ)とを測定した。

【0032】

【表1】

		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2
天然ゴム	質量部	100	100	100	100
HAF 級カーボンブラック		50	50	50	50
アロマオイル		5	5	5	5
ステアリン酸		3	3	3	3
亜鉛華		4	4	4	4
未変性フェノール樹脂 *1		10	—	—	—
フェノール樹脂(カシュー変性) *2		—	10	—	—
フェノール樹脂(キシレン型) *3		—	—	10	—
フェノール樹脂(ヒフエニレン型) *4		—	—	—	10
ヘキサメチレントラン		1	1	1	1
老化防止剤 6PPD *5		1	1	1	1
加硫促進剤 TBBS *6		1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄		2	2	2	2
硬度	指数	100	105	105	110
切断時伸び		100	89	98	97
引張強さ		100	83	91	97
50%伸張時の引張応力		100	110	128	159
動的貯蔵弾性率(E')		100	121	135	190
損失係数(tan δ)		100	104	100	107

*1 住友ペーライト製 PR-50731、軟化点 95℃.

*2 住友ペーライト製 PR-12686、軟化点 75℃.

*3 明和化成製 MEH-7800-3H、繰返し単位数(n)=0~7、軟化点 102℃.

*4 明和化成製 MEH-7851-4H、繰返し単位数(n)=0~7、軟化点 130℃.

*5 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

*6 N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

【0033】

比較例2では、比較例1の未変性フェノール樹脂を変性フェノール樹脂に置き換えることにより動的貯蔵弾性率及び損失係数が上昇し高弾性化するもの、切断

時伸び及び引張強さが低下し、耐破壊性の低下が大きかった。

【0034】

一方、実施例1及び2では、キシリレン型又はビフェニレン型のフェノール樹脂を用いることで、切断時伸び及び引張強さの低下を抑制して耐破壊性の低下を防止しながら、動的貯蔵弾性率及び損失係数を向上させ著しく高弾性化させることができた。

【0035】

【発明の効果】

本発明によれば、ゴム成分に特定構造のフェノール樹脂を配合することにより、耐破壊性の低下を防止しながら著しく高弾性化したゴム組成物を提供できる。

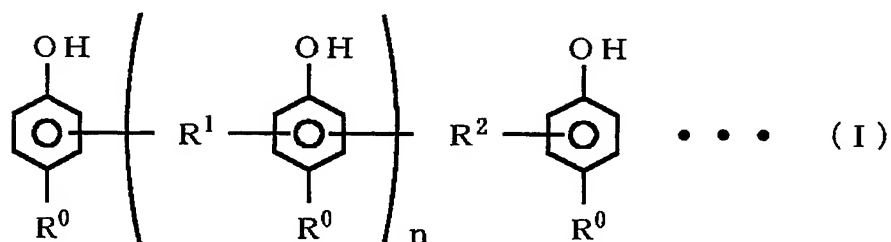
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐破壊性の低下を防止しながら従来のものより更に高弾性化したゴム組成物を提供する

【解決手段】 天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1種からなるゴム成分に、下記式(I)で表されるフェノール樹脂を配合してなるゴム組成物である。

【化1】



(式中、R⁰は、水素、アルキル基、フェニル基又はメチロール基で；R¹及びR²は、それぞれアリレン基、炭素数2～10のアルキレン基、アラルキレン基、シクロアルケニレン基又はシクロアルカジエニレン基で；nは0～10である。)

【選択図】 なし

特願 2002-293615

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月27日

新規登録

住 所
氏 名

東京都中央区京橋1丁目10番1号
株式会社プリヂストン